

## L'acidification des océans et ses conséquences

## Ocean acidification and its consequences

Les activités humaines sont responsables d'une augmentation de 36% du CO<sub>2</sub> atmosphérique depuis le début de l'ère industrielle entraînant une baisse du pH moyen des eaux de surface océaniques de 0,1 unité. Quelle évolution envisageable sur le siècle et quelles conséquences ?

L'«acidification des océans» est le terme utilisé pour décrire la diminution du pH de l'eau de mer causée par l'absorption du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) atmosphérique d'origine anthropique dans l'océan. Le pH moyen des eaux de surface océaniques, qui est actuellement proche de 8,1, a déjà diminué de 0,1 unité depuis le début de l'ère industrielle (Figure 1). Il pourrait encore diminuer de 0,2 à 0,4 unité d'ici la fin de ce siècle (Caldeira & Wickett, 2005). L'étude de l'acidification des océans et de son impact sur les organismes et les écosystèmes marins fait l'objet d'un intérêt croissant illustré par la publication récente de trois rapports sur cette question (Raven *et al.*, 2005 ; Kleypas *et al.*, 2006 ; Schubert *et al.*, 2006) et l'émergence de plusieurs programmes nationaux et internationaux.

### L'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique

Les activités humaines sont responsables d'une augmentation de 36 % du CO<sub>2</sub> atmosphérique depuis le début de l'ère industrielle (1800). Les émissions de CO<sub>2</sub> proviennent de la combustion d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel), de la production de ciment ainsi que de la déforestation. La teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère, mesurée en pression partielle (pCO<sub>2</sub>) est passée de 280 parties par million (ppm) avant le début de l'ère industrielle à 381 ppm en 2006 (Canadell *et al.*, 2007). Durant les 175 premières années qui ont suivi la révolution industrielle, le CO<sub>2</sub> atmosphérique a augmenté de 50 ppm alors qu'il n'a fallu que 30 ans pour atteindre la même augmentation à partir des années 1970. La reconstitution de l'évolution de la pCO<sub>2</sub> atmosphérique depuis 650 000 ans est déterminée par l'analyse des bulles d'air emprisonnées dans la glace. Depuis 1958, la pCO<sub>2</sub> est mesurée de façon continue à

*Human activities are responsible for a 36% increase in atmospheric CO<sub>2</sub> from the beginning of the industrial era; this has already caused a 0.1 unit decrease in the average ocean surface pH. What evolution and consequences can we expect in the coming century?*

*Ocean acidification is the term used to describe the decrease in seawater pH due to ocean's absorption of anthropogenic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from the atmosphere. The average surface-ocean pH, which is currently close to 8.1, has already fallen by 0.1 units since the beginning of the industrial era (Figure 1). It is likely to decline by another 0.2 to 0.4 units by the end of this century (Caldeira & Wickett, 2005). Ocean acidification and its impacts on organisms and marine ecosystems are the subject of growing research interest, as illustrated by the recent publication of three reports (Raven *et al.*, 2005; and Kleypas *et al.*, 2006; Schubert *et al.*, 2006) and the initiation of several national and international programmes on this topic.*

### Increasing atmospheric CO<sub>2</sub>

*This increase is due to the CO<sub>2</sub> emissions that come from combustion of fossil fuels (coal, oil, and natural gas), cement production, as well as deforestation. The atmosphere's level of CO<sub>2</sub>, measured as the partial pressure (pCO<sub>2</sub>), rose from 280*

*parts per million (ppm) before the start of the industrial era to 381 ppm in 2006 (Canadell *et al.*, 2007). During the first 175 years of the industrial revolution, atmospheric CO<sub>2</sub> rose by 50 ppm, whereas it took only another 30 years to double that increase, i.e., since the 1970's. The historical reconstruction of atmospheric CO<sub>2</sub> levels during the last 650 000 years has been determined by the analysis of air bubbles trapped in ice. Since 1958, atmospheric CO<sub>2</sub> is measured continuously at the Mauna Loa Observatory (Hawaii), thus providing the first long-term atmospheric monitoring station of this key greenhouse gas (Figure 2). Between 1959 and 2004, the Mauna Loa record shows an average increase of 1.4 ppm per year.*

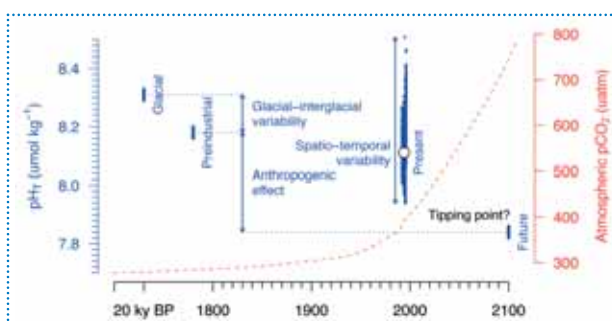


Figure 1 – Évolution de la pCO<sub>2</sub> atmosphérique et du pH des eaux de surface océaniques au cours du temps. Les valeurs de pH actuelles (1994) sont issues des données GLODAP fournies pour les dix premiers mètres de la surface des océans (Key *et al.*, 2004) ; les valeurs historiques de CO<sub>2</sub> atmosphérique proviennent de l'analyse des bulles d'air emprisonnées dans la glace (Enting *et al.*, 1994) jusqu'en 1957 et sont suivies des moyennes annuelles des mesures effectuées mesurées à l'Observatoire de Mauna Loa. Les valeurs pour les périodes glaciaire et préindustrielle ainsi que pour l'année 2100 (Scénario IS92a ; IPCC 2007).

*Changes in atmospheric pCO<sub>2</sub> and surface-ocean pH over time. Modern surface pH data are from the GLODAP 1994 dataset for upper ten meters (Key *et al.*, 2004); the historical values of atmospheric CO<sub>2</sub> come from the analysis of the air bubbles trapped in the ice (Enting *et al.*, 1994) until 1957, after which they come from the annual average of atmospheric CO<sub>2</sub> measurements at the Mauna Loa Observatory. Also shown are atmospheric CO<sub>2</sub> values for glacial and preindustrial periods as well as that for year 2100 (under the IS92a scenario; IPCC 2007).*

l'Observatoire de Mauna Loa (Hawaii), permettant ainsi de fournir le premier suivi à long terme du taux de CO<sub>2</sub> atmosphérique (Figure 2). L'enregistrement de Mauna Loa montre une augmentation annuelle moyenne de 1,4 ppm entre 1959 et 2004. Le CO<sub>2</sub> atmosphérique continuera à augmenter dans les décennies à venir quel que soit le scénario d'utilisation des énergies fossiles envisagé par le GIEC (Solomon *et al.*, 2007). La pCO<sub>2</sub> pourrait ainsi être de 700 ppm ou plus d'ici 2100.

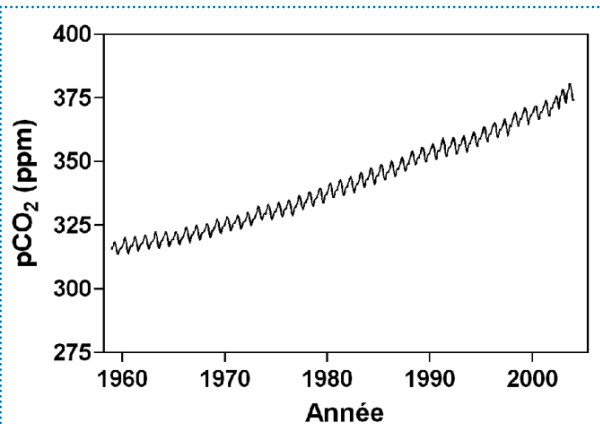


Figure 2 - Evolution de la concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique enregistrée entre 1958 et 2005 à Mauna Loa (Source : Keeling & Whorf, 2005). L'Observatoire de Mauna Loa a été créé en 1957 et est considéré comme une station représentative de l'hémisphère nord pour la pCO<sub>2</sub>.

*Changes in the concentration of atmospheric CO<sub>2</sub> recorded between 1958 and 2005 at Mauna Loa (Source: Keeling & Whorf, 2005). The Mauna Loa Observatory, established in 1957, is considered to be representative of surface-level atmospheric pCO<sub>2</sub> in the Northern Hemisphere.*

CO<sub>2</sub> will continue to increase in coming decades, as predicted under all the IPCC fossil-fuel emission scenarios (Solomon *et al.*, 2007), with levels that may well reach 700 ppm or more by 2100.

### Absorption of CO<sub>2</sub> by the ocean

Only 45% of the CO<sub>2</sub> emitted by human activities during the industrial era has remained in the atmosphere. Approximately 30%, or 118 (± 19) billion tons (Gt) of C were absorbed by the oceans between 1800 and 1994 (Sabine *et al.*, 2004). Currently, the oceans take up 2.2 ± 0.5 Gt C atmospheric annually (Solomon *et al.*,

### L'absorption de CO<sub>2</sub> dans l'océan

Seuls 45 % du CO<sub>2</sub> émis par les activités humaines sont restés dans l'atmosphère durant l'ère industrielle. Environ 30 %, soit 118 ± 19 milliards de tonnes (Gt) de C, ont été absorbés par l'océan entre 1800

(Solomon *et al.*, 2007). The amount of anthropogenic CO<sub>2</sub> absorbed per m<sup>2</sup> of ocean is the highest in the North Atlantic, but most of the CO<sub>2</sub> is absorbed by the southern extratropics, which repre-

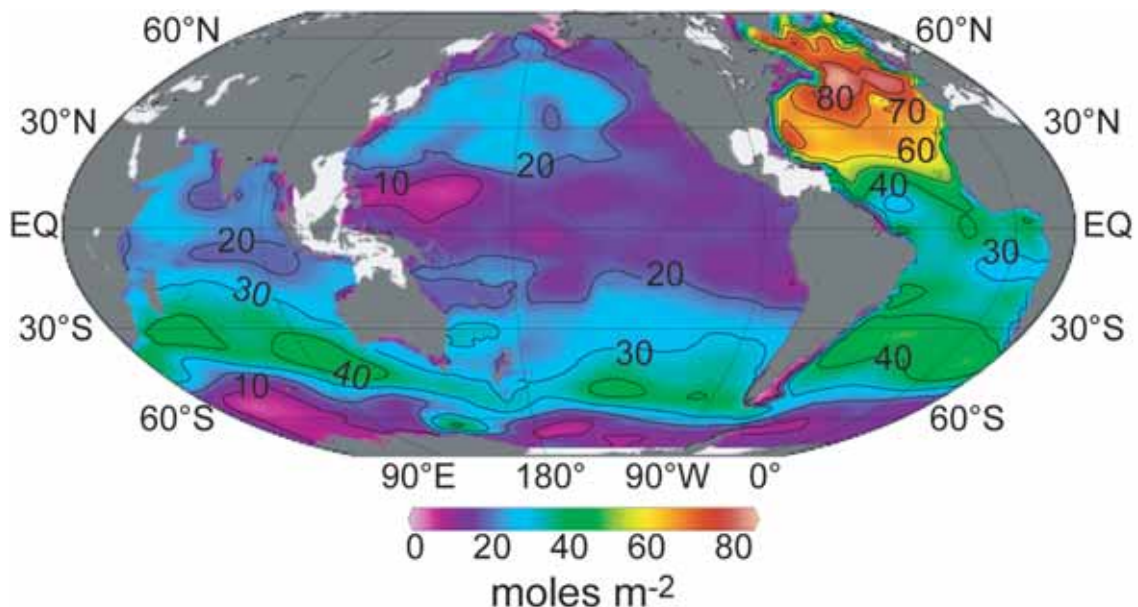


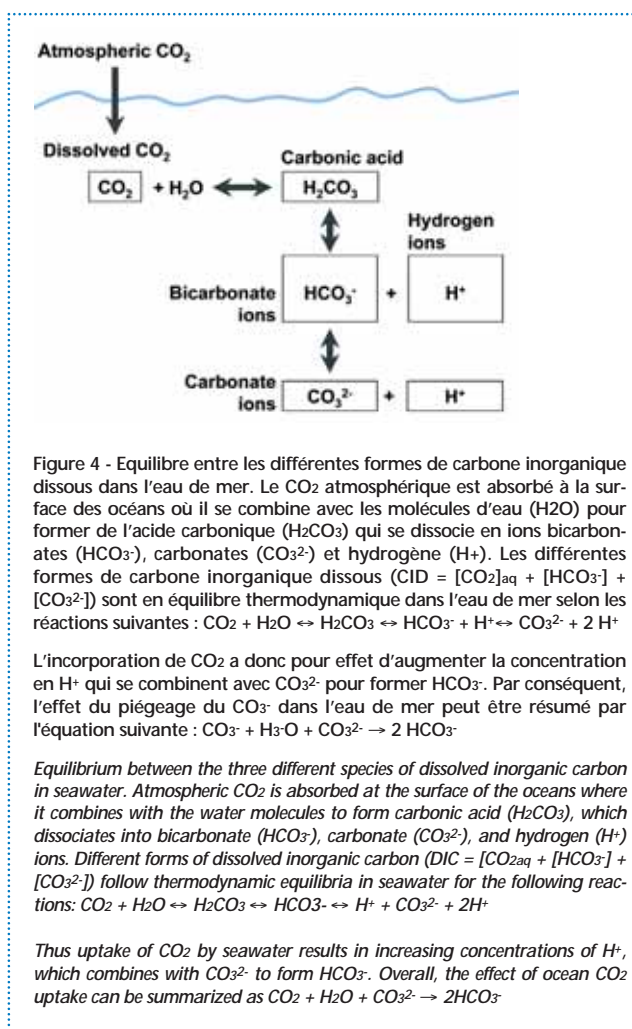
Figure 3 - Le piégeage du CO<sub>2</sub> anthropique dans l'océan entre ~1800 et 1994 (Source : Sabine *et al.*, 2004). Le CO<sub>2</sub> d'origine anthropique n'est pas distribué de façon uniforme au sein des océans. Considérant l'ensemble de la colonne d'eau (intégration verticale de la concentration en mol m<sup>-2</sup>), il est plus abondant dans l'Atlantique nord. Ce bassin, qui ne représente que 15 % de la surface de l'océan, stocke à lui seul 23 % de la totalité du CO<sub>2</sub> anthropique absorbé par l'océan.

*Anthropogenic CO<sub>2</sub> stored in the ocean between ~1800 and 1994 (Source: Sabine *et al.*, 2004). Anthropogenic CO<sub>2</sub> storage is not distributed uniformly throughout the oceans. Summing over the entire water column (vertical integral of the concentration in mol m<sup>-2</sup>), it is more abundant in the North Atlantic. By itself, this basin represents only 15% of the ocean's surface, but it stores 23% of the total amount of anthropogenic CO<sub>2</sub> absorbed by the ocean.*

et 1994 (Sabine *et al.*, 2004). Actuellement, les océans piègent  $2,2 \pm 0,5$  Gt de C atmosphérique chaque année (Solomon *et al.*, 2007). La quantité de  $\text{CO}_2$  anthropique piégée par  $\text{m}^2$  dans l'océan est la plus élevée dans l'Atlantique Nord mais la majorité du  $\text{CO}_2$  est absorbée dans les régions extra-tropicales de l'hémisphère sud, qui représentent la plus grande proportion de la surface de l'océan global (Figure 3).

### La chimie des carbonates

Pour la majeure partie de l'océan, le  $\text{CO}_2$  aqueux présent dans les couches superficielles océaniques est en quasi-équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $\text{CO}_2$  gazeux). Cet équilibre suit la loi de Henry. Ainsi l'augmentation de la  $p\text{CO}_2$  dans l'atmosphère a pour effet d'augmenter la  $p\text{CO}_2$  dans les eaux de surface océaniques. Le  $\text{CO}_2$  se dissout dans les eaux de surface et réagit avec les molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) pour former de l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; Figure 4). Une partie de cet acide persiste dans l'eau de mer mais la majorité se dissocie en ions hydrogènes ( $\text{H}^+$ ) et en ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ). L'augmentation de la concentration en ions  $\text{H}^+$  a pour effet de réduire le pH ( $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ ) ainsi que la concentration en ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) qui s'associent aux ions  $\text{H}^+$  pour former  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^-$ ). Les trois formes de carbone inorganique dissous ( $\text{CID} = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ ) sont en équilibre thermodynamique. La concentration de chacune des formes de CID dépend du pH (Figure 5). Dans la gamme actuelle du pH de l'eau de mer,  $\text{HCO}_3^-$  est la forme majoritaire (> 90 %) tandis que  $\text{CO}_3^{2-}$  (< 10 %) et  $\text{CO}_2$  (< 1 %) sont faiblement représentés.



### L'horizon de saturation en carbonate

En raison de l'augmentation du  $\text{CO}_2$  anthropique, la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  aurait diminué de plus de 10 % depuis le début de l'ère industrielle (Orr *et al.*, 2005). Cette dernière contrôle les processus de précipitation et de dissolution du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). La diminution de

sents the largest proportion of the surface of the Global Ocean (Figure 3).

### Some chemistry

Over much of the ocean, the aqueous  $\text{CO}_2$  in the upper ocean is in nearly in equilibrium with atmospheric  $\text{CO}_2$  (the gas phase). This equilibrium follows Henry's Law. Thus an increase in atmospheric  $p\text{CO}_2$  also increases  $p\text{CO}_2$  in surface-ocean waters. This  $\text{CO}_2$  dissolves in the surface water and reacts with the water molecules ( $\text{H}_2\text{O}$ ), forming carbonic acid ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , Figure 4). Most of this acid dissociates into hydrogen ions ( $\text{H}^+$ ) ions and bicarbonate ions ( $\text{HCO}_3^-$ ). The increase in the concentration of  $\text{H}^+$  ions reduces pH ( $\text{pH} =$

$-\log_{10}[\text{H}^+]$ ) as well as the carbonate ion concentration ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), which join with  $\text{H}^+$  ions to form  $\text{HCO}_3^-$  via the reaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^-$ . The three species of dissolved inorganic carbon ( $\text{DIC} = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ ) are in thermodynamic equilibrium. The relative concentration of these three species depends on the pH (Figure 5). Over the range of seawater pH, more than 90% of DIC is in the form of  $\text{HCO}_3^-$ , while less than 10% is  $\text{CO}_3^{2-}$  and less than 1% is  $\text{CO}_2$ .

### The saturation horizon

Due to increasing anthropogenic  $\text{CO}_2$ , the concentration of  $\text{CO}_3^{2-}$  has decreased by more than 10% since the beginning of the industrial era (Orr *et al.*, 2005). The  $\text{CO}_3^{2-}$  concentration largely determines whether there is dissolution or precipitation of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). A decrease in  $\text{CO}_3^{2-}$  concentration leads to a reduction in the level of calcium carbonate saturation ( $\Omega$ ) of seawater. When the value of ( $\Omega$ ) is less than 1, seawater is undersaturated with

respect to  $\text{CaCO}_3$ , which provokes dissolution of  $\text{CaCO}_3$ . Conversely, when  $\Omega$  is greater than 1, seawater is supersaturated with respect to  $\text{CaCO}_3$ , which allows its precipitation. The solubility of  $\text{CaCO}_3$  varies relatively little with changes in temperature and salinity, but much more with changes in pressure. Thus deep waters are generally much less saturated with respect to  $\text{CaCO}_3$ . The level where ( $\Omega = 1$ ), which

la concentration en ions  $\text{CO}_3^{2-}$  provoque une diminution du degré de saturation en carbonates ( $\Omega$ ) de l'eau de mer. Lorsque la valeur de ( $\Omega$ ) est inférieure à 1, l'eau de mer est dite sous-saturée en  $\text{CaCO}_3$  et le processus de dissolution du  $\text{CaCO}_3$  est favorisé. Inversement, lorsque  $\Omega$  est supérieur à 1, il y a sursaturation en  $\text{CaCO}_3$  et le processus de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  est alors privilégié. La solubilité du  $\text{CaCO}_3$  augmente avec la diminution de la température et l'augmentation de la pression. Aussi, les couches profondes de l'océan sont généralement sous-saturées en  $\text{CaCO}_3$ . Le niveau ( $\Omega = 1$ ) au-delà duquel il y a sous-saturation en  $\text{CaCO}_3$  est appelé horizon de saturation.

#### La remontée de cet horizon

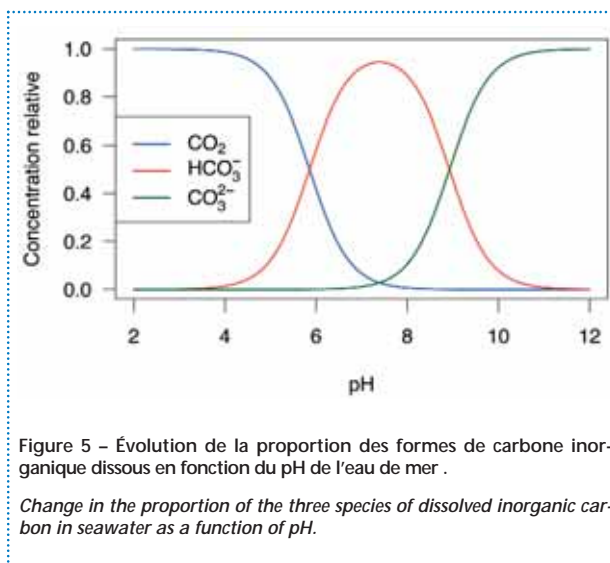
Dans l'océan, il existe deux structures cristallines du  $\text{CaCO}_3$ , la calcite et l'aragonite, qui diffèrent par leur solubilité. L'aragonite se dissout en effet plus facilement que la calcite. L'absorption du  $\text{CO}_2$  anthropique par l'océan provoque une remontée du niveau des horizons de saturation en aragonite et en calcite, favorisant ainsi leur dissolution à plus faible profondeur. Dans certaines régions du globe, si le  $\text{CO}_2$  atmosphérique continue à augmenter, l'horizon de saturation en aragonite pourrait remonter jusqu'à la surface dans les décennies à venir, provoquant ainsi une sous-saturation en aragonite dans les eaux de surface (Figure 6).

#### Impact de l'acidification des océans sur les organismes marins...

L'acidification des océans pourrait agir sur les organismes marins à travers les modifications du pH en tant que telles ainsi qu'au travers des changements de concentration des éléments du système carbonate.

##### ... sur la photosynthèse

L'augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer pourrait affecter la fixation du  $\text{CO}_2$  par la photosynthèse. Les organismes photosynthétiques, benthiques ou pélagiques, ont un rôle biogéochimique et écologique majeur puisqu'ils fournissent plus de 99 % de la matière organique utilisée dans les réseaux trophiques marins. Dans le milieu terrestre, l'augmentation de la teneur en  $\text{CO}_2$  a généralement un effet bénéfique sur la photosynthèse des végétaux, ceux-ci étant pour la plupart limités par la quantité de  $\text{CO}_2$  disponible dans l'air. En milieu océanique, l'élévation du  $\text{CO}_2$  aurait également un effet



separates supersaturated waters above from undersaturated waters below, is termed the saturation horizon.

#### Change in aragonite saturation horizon

In the ocean there are two crystalline structures for  $\text{CaCO}_3$ : calcite, which is the stable form, and aragonite, which is the unstable form. That is, aragonite dissolves more easily than calcite. The absorption of anthropogenic  $\text{CO}_2$  by the ocean causes the saturation horizons of both aragonite and calcite to

shoal, thereby provoking their dissolution at shallower depths. In some parts of the world, if atmospheric  $\text{CO}_2$  continues to increase, the aragonite saturation horizon will shoal all the way to the surface, meaning surface waters will become undersaturated with respect to aragonite within only decades (Figure 6).

#### Impact of ocean acidification on marine organisms...

Ocean acidification could affect marine organisms through changes in pH as well as through changes in other carbonate system variables.

##### ... on photosynthesis

Increasing seawater  $\text{CO}_2$  concentrations could affect carbon fixation by photosynthesis. Both benthic and pelagic photosynthetic organisms have major biogeochemical and ecological roles. They provide more than 99% of the organic material used in marine food webs. In the terrestrial environment, increasing atmospheric  $\text{CO}_2$  generally has a beneficial effect on plant photosynthesis, which is often limited by the atmospheric  $\text{CO}_2$  concentration. In the ocean, increasing  $\text{CO}_2$  also appears to be beneficial to growth of certain species of marine sea grasses and seaweed. Yet for the majority of phytoplankton species studied up until now, a doubling of current oceanic  $\text{CO}_2$  concentrations only slightly increases their rates of photosynthesis. This weak response could be explained by the ability of these marine algae to use  $\text{HCO}_3^-$ , which is the most abundant form of DIC in seawater, because they are able to exploit carbonic anhydrase, an enzyme that allows them to convert  $\text{HCO}_3^-$  to  $\text{CO}_2$  (Falkowski & Raven, 1998; Tortell et al. 1998). On the other hand, for another type of phytoplankton, the marine diazotroph *Trichodesmium* sp., which fixes atmospheric nitrogen, both photosynthesis and nitrogen fixation increase from 15 to 128% and from 35 to 100%, respectively, as atmospheric  $p\text{CO}_2$  increases from 380 to 700 ppm (Hutchins

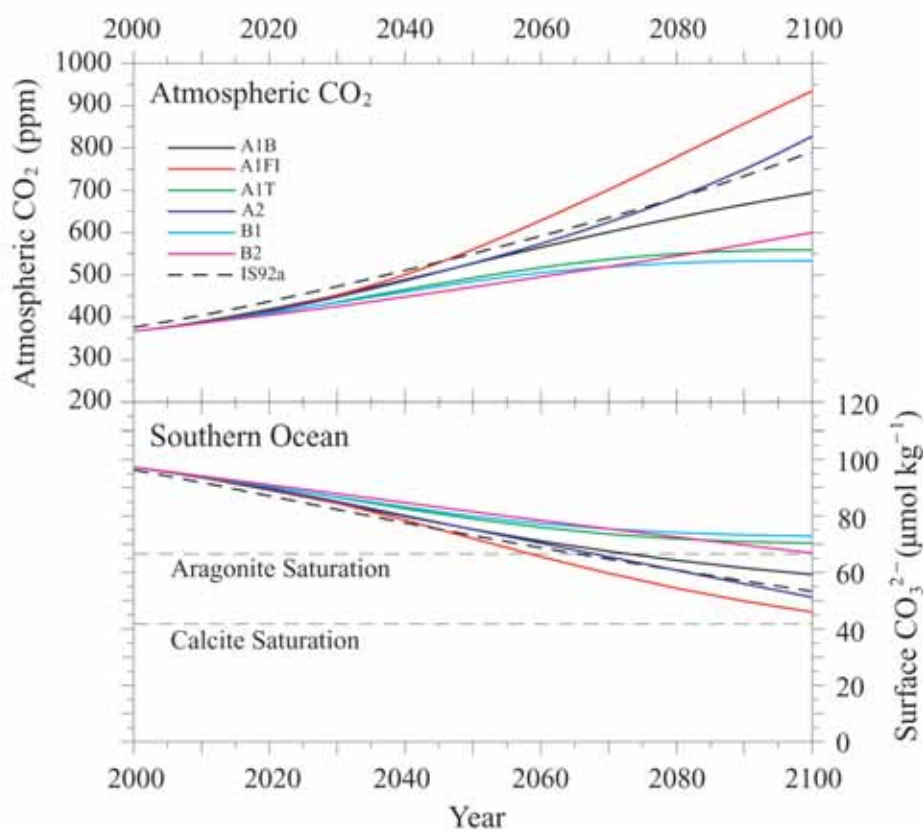


Figure 6 – Évolution de la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'océan Austral en fonction des différents scénarii d'émissions de la concentration en  $\text{CO}_2$  d'ici la fin de ce siècle (Source : Orr *et al.*, 2005). Dans les projections des modèles, les eaux de surface de l'océan Austral deviendraient, en moyenne, sous-saturées en aragonite ( $\Omega_{\text{arag}} < 1$ ) avant la fin de ce siècle, pour une concentration en  $\text{CO}_2$  atmosphérique de 600 ppm. Cette sous-saturation en aragonite pourrait menacer les espèces vivant dans cette zone qui possèdent un squelette externe aragonitique.

*Changes in the average  $\text{CO}_3^{2-}$  concentration of the Southern Ocean under different  $\text{CO}_2$  emission scenarios during this century (Source: Orr *et al.*, 2005). Models project that average surface waters of the Southern Ocean will become undersaturated with respect to aragonite ( $\Omega_{\text{arag}} < 1$ ) by the time that the atmospheric  $\text{CO}_2$  level reaches 600 ppm, which occurs in most scenarios by the end of this century. This aragonite undersaturation could threaten local species having aragonitic exoskeletons.*

positif sur certaines espèces de phanérogames marines et algues benthiques. À l'inverse, le doublement du taux de  $\text{CO}_2$  par rapport aux valeurs actuelles n'augmenterait que très faiblement les taux de photosynthèse de la majorité des espèces de phytoplancton étudiées jusqu'à aujourd'hui. Cette absence de réponse s'expliquerait par la capacité de ces algues à utiliser  $\text{HCO}_3^-$ , la forme la plus abondante de CID dans l'eau de mer, à l'aide d'une enzyme (anhydrase carbonique) leur permettant de convertir ces ions en  $\text{CO}_2$  (Falkowski & Raven, 1998 ; Tortell *et al.*, 1998). En revanche, les premières données obtenues sur l'algue diazotrophe (fixatrice d'azote  $\text{N}_2$ ), *Trichodesmium sp.*, montrent que la fixation d'azote atmosphérique et la photosynthèse augmentent respectivement de 35 à 100 % et de 15 à 128 % lorsque la  $\text{pCO}_2$  passe de 380 à 700 ppm (e.g. Hutchins *et al.*, 2007). Au regard des connaissances actuelles, il semble difficile de tirer des conclusions claires sur les effets de l'acidification des océans sur la photosynthèse des organismes phytoplanctoniques. Notons toutefois que l'élévation du  $\text{CO}_2$

*et al.*, 2007). Presently, it is difficult to draw definitive conclusions about how ocean acidification will affect photosynthesis by phytoplankton. Nonetheless, elevated atmospheric  $\text{CO}_2$  does appear to stimulate the net community production in mesocosm perturbation experiments (Riebesell *et al.*, 2007).

#### ... on calcification

Increasing  $\text{CO}_2$  also has a direct effect on marine organisms that secrete  $\text{CaCO}_3$  to form skeletal and shell material. The phenomenon of calcification occurs in a large number of marine species, such as algae, corals, molluscs, foraminifera, echinoderms, crustaceans, and bryozoans. Some of these organisms secrete calcite; others secrete aragonite, whereas others still secrete a solid-solution form of  $\text{CaCO}_3$  known as high-magnesium calcite.

#### Plankton

The first planktonic organisms to be studied in terms of their

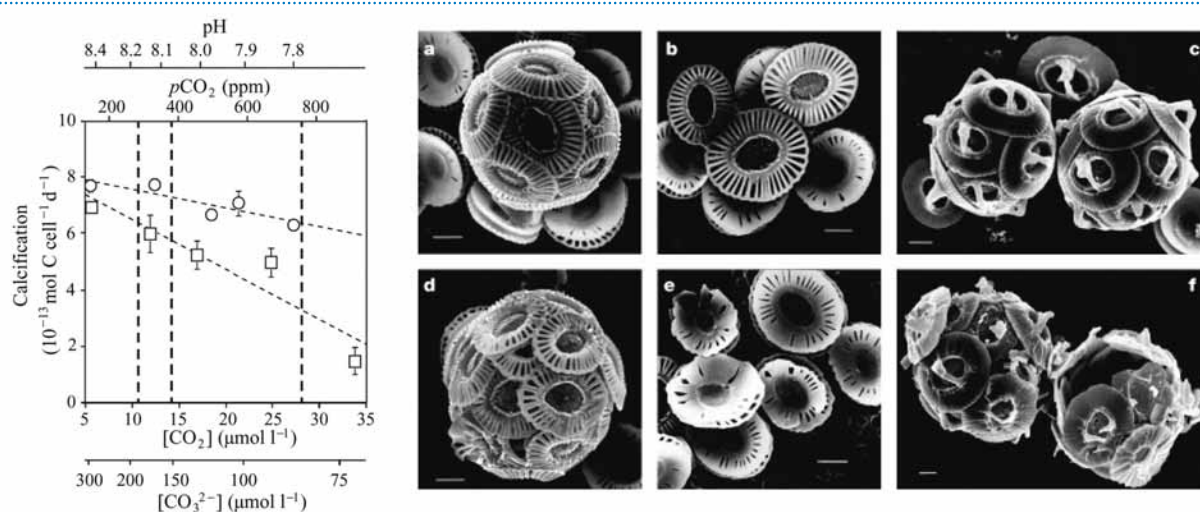


Figure 7 – Diminution de la calcification des coccolithophoridés, *Emiliana huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica* avec l'élévation de la pCO<sub>2</sub> (Source : Riebesell *et al.*, 2000). La calcification des coccolithophoridés, *Emiliana huxleyi* (cercles) et *Gephyrocapsa oceanica* (carrés), diminue avec l'élévation de la concentration en CO<sub>2</sub>. Les lignes verticales indiquent les valeurs de pCO<sub>2</sub> préindustrielle (280 ppm), actuelle (365 ppm) et futures (750 ppm). Les photographies de *Emiliana huxleyi* (a, b, d, e) et de *Gephyrocapsa oceanica* (c, f), montrent la présence de malformations chez les espèces cultivées dans des conditions de pCO<sub>2</sub> élevées (780 ppm ; d, e, f) comparativement à celles cultivées à 300 ppm (a, b, c).

Decreased calcification in coccolithophores *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* with increasing pCO<sub>2</sub> (Source: Riebesell *et al.*, 2000). Calcification by coccolithophores *Emiliana huxleyi* (circles) and *Gephyrocapsa oceanica* (squares) decrease with increasing atmospheric CO<sub>2</sub> concentration. Vertical lines indicate atmospheric pCO<sub>2</sub> for preindustrial (280 ppm), near-modern (365 ppm), and future (750 ppm) conditions. Photographs of *Emiliana huxleyi* (a, b, d, e) and *Gephyrocapsa oceanica* (c, f), reveal malformations among species grown under high pCO<sub>2</sub> (780 ppm; d, e, f) relative to those grown at low pCO<sub>2</sub> (300 ppm; a, b, c).

semble stimuler la production nette communautaire dans des expériences de perturbation conduites en mésocosme (Riebesell *et al.*, 2007).

### ... sur la calcification

L'élévation du CO<sub>2</sub> aurait un effet direct sur les organismes qui précipitent le CaCO<sub>3</sub> (calcite ou aragonite) pour former leur squelette ou leur coquille calcaire. Le phénomène de calcification se produit chez un grand nombre d'espèces marines tels que les algues calcaires, les coraux, les mollusques, les foraminifères, les échinodermes, les crustacés et les bryozoaires.

### Plancton

Les premiers organismes planctoniques sur lesquels l'impact de l'acidification des océans a été étudié sont les algues calcaires coccolithophoridés (Riebesell *et al.*, 2000). Leur réponse en terme de calcification varie selon les espèces étudiées. Chez les espèces *Gephyrocapsa oceanica* et *Emiliana huxleyi*, la calcification diminue

response to ocean acidification were calcareous phytoplankton known as coccolithophores (Riebesell *et al.* 2000). We know now that their calcification response is species dependant. For two species, *Gephyrocapsa oceanica* and *Emiliana huxleyi*, calcification decreases with increasing pCO<sub>2</sub> (Figure 7), whereas responses of two other species differ (Langer *et al.*, 2006). That is, *Calcidiscus leptoporus* exhibits a bell-shaped curve with calcification being optimal at the present-day level of atmospheric CO<sub>2</sub>; *Coccolithus pelagicus* shows no response in experiments where atmospheric pCO<sub>2</sub> was varied between from 149 and 915 ppm.



Figure 8 – Spécimen méditerranéen du pteropode, *Euclio pyramidata* (photographie Franck Prejger, LOV)

Mediterranean pteropod *Euclio pyramidata* (Franck Prejger photography, LOV)

Among planktonic organisms, shelled pteropods are molluscs, which secrete aragonite to make their shell (Figure 8). Thus these organisms may be one of the first calcifying organisms to be threatened by ocean acidification. Pteropods are found throughout the surface ocean and seas and are particularly abundant in polar regions where they represent an important component of the food web (Lalli & Gilmer, 1989). Because CO<sub>2</sub> is more soluble in cold waters, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> is thus natu-

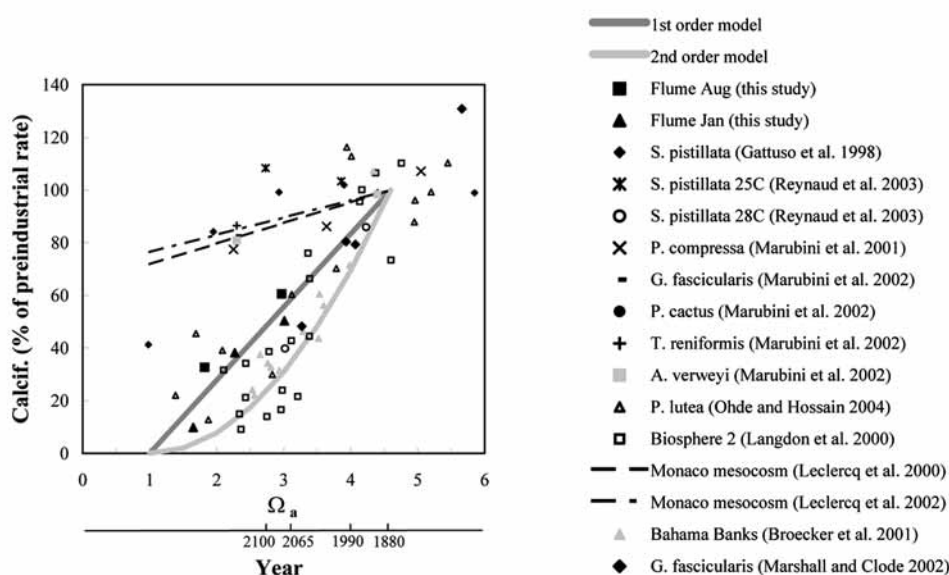


Figure 9 – Evolution du taux de calcification des coraux en fonction de la saturation en aragonite ( $\Omega_{arag}$ ) (Source : Langdon & Atkinson, 2005). La calcification des coraux ou des communautés récifales représentée sur ce graphique en pourcentage des valeurs de calcification préindustrielles (pour  $\Omega_{arag} = 4,6$ ) montre une nette décroissance avec la diminution des valeurs de ( $\Omega_{arag}$ ). Ces résultats prédisent un déclin d'environ 60 % de la calcification des coraux d'ici 2065.

*Change in coral calcification as a function of the aragonite saturation state ( $\Omega_{arag}$ ) (Source: Langdon & Atkinson, 2005). Calcification of corals and reef communities, shown as a percentage of preindustrial saturation state ( $\Omega_{arag} = 4.6$ ), decreases with decreasing values of  $\Omega_{arag}$ . These results predict a 60% decline in coral calcification by 2065.*

lorsque la  $pCO_2$  augmente (Figure 7) tandis que chez d'autres espèces la réponse diffère (Langer *et al.*, 2006). *Calcidiscus leptoporus* montre, en effet, une courbe de réponse en cloche avec un optimum de calcification à une  $pCO_2$  voisine de la valeur actuelle alors que *Coccolithus pelagicus* ne présente, pour sa part, aucune réponse à des  $pCO_2$  variant de 149 à 915 ppm.

Parmi les organismes planctoniques, les ptéropodes, mollusques dont un nombre important d'espèces secrètent une coquille calcaire (Figure 8), font probablement partie des organismes calcifiants les premiers menacés par la diminution du pH océanique. Ils sont présents dans la quasi-totalité des océans et mers du globe et sont particulièrement abondants dans les régions polaires où ils représentent un maillon très important de la chaîne alimentaire (Lalli & Gilmer, 1989). La dissolution du  $CO_2$  étant plus efficace dans les eaux froides, qui sont naturellement moins riches en  $CO_3^{2-}$ , les hautes-latitudes seront les premières touchées par une sous-saturation en aragonite, la forme minérale de  $CaCO_3$  secrétée par les ptéropodes (Orr *et al.*, 2005). Du fait de la difficulté de maintenir ces organismes en culture, aucune information n'est disponible sur les effets d'une diminution du pH sur leur capacité à produire leur coquille.

### Algues et coraux

Les algues calcaires et les coraux sont les premiers organismes benthiques à avoir été étudiés dans le contexte de l'acidifica-

*tion. Less abundant, surface waters in the high-latitudes will be the first to become undersaturated with respect to aragonite, the mineral form of  $CaCO_3$  secreted by pteropods (Orr *et al.*, 2005). However, because it has been difficult to maintain these organisms in cultures, no information is currently available as to how a decrease in pH will actually affect their shell-making ability.*

### Algae and corals

*Calcareous coralline algae and corals are the first benthic organisms to have been studied in the context of ocean acidification (Agegian, 1985; Gattuso *et al.* 1998). With the exception of one species, all the other corals out of the 15 species tested to date show a decrease in calcification of up to 56% for  $pCO_2$  at 700 ppm. The response of coral calcification depends on the value of  $\Omega_{arag}$  in seawater (Figure 9). Moreover, the simultaneous increase of both  $pCO_2$  and temperature result in a greater reduction in calcification than if great  $pCO_2$  is increased (Reynaud *et al.*, 2005). Thus there is great concern about the future health of coral reefs, which will feel the combined effects of both bleaching and ocean acidification. In temperate coastal areas, coralline algae and molluscs are among the largest producers of  $CaCO_3$ . Yet very few studies have begun to address how increased  $pCO_2$  will affect calcification of these organisms.*

*The calcification rate of coralline algae is reduced when atmospheric  $pCO_2$  is much higher than predicted in the*

tion des océans (Agegian, 1985; Gattuso *et al.*, 1998). A l'exception d'une, toutes les espèces de coraux testées à ce jour (environ une quinzaine) montrent une diminution de calcification allant jusqu'à 56 % pour une pCO<sub>2</sub> de 700 ppm. La réponse des coraux en terme de calcification dépendrait de la valeur de  $\Omega_{arag}$  dans l'eau de mer (Figure 9). Par ailleurs, l'augmentation simultanée de pCO<sub>2</sub> et de température induirait une réduction de calcification plus importante que lorsque seule la pCO<sub>2</sub> est augmentée (Reynaud *et al.*, 2005). L'inquiétude sur l'avenir des récifs coralliens, soumis aux effets combinés du blanchissement et de l'acidification de l'eau de mer, est grande. Dans les zones côtières tempérées, les algues calcaires corallinacées et les mollusques sont parmi les plus importants producteurs de CaCO<sub>3</sub>. Très peu d'études se sont pourtant intéressées aux effets de l'élévation de la pCO<sub>2</sub> sur la calcification de ces organismes.

L'élévation de la pCO<sub>2</sub> diminuerait le taux de calcification des algues corallinacées. Cependant les études menées sur la réponse de ces algues à l'acidification des océans sont peu nombreuses (Smith & Roth 1979 ; Gao *et al.*, 1993) et testent des valeurs de pCO<sub>2</sub> bien supérieures à celles prédites pour l'avenir. Des recherches ont récemment été conduites au Laboratoire d'Océanographie de Villefranche pour évaluer les effets de l'augmentation de la pCO<sub>2</sub> et de la température prévue pour 2100 (~700 ppm, +3°C) sur le métabolisme de ces algues. Les résultats sont en cours d'analyse.

### Mollusques

Un nombre croissant d'études se focalise actuellement sur les mollusques qui rendent des services écologiques très importants comme la création d'habitats pour d'autres espèces ainsi que le contrôle des flux de matière et d'énergie. Au-delà de ces considérations écologiques, il est à noter que la conchyliculture a augmenté de près de 8 % par an durant les 30 dernières années pour atteindre en 2004 un marché de plus de 9,8 milliards de dollars. Une étude récente a montré que la calcification de la moule comestible (*Mytilus edulis*) et de l'huître du Pacifique (*Crassostrea gigas*) diminue de manière linéaire avec l'augmentation du CO<sub>2</sub> lors d'incubations de courtes durées (Gazeau *et al.*, 2007, Figure 10 ; -25% chez les

future. Recently, laboratory experiments to study the metabolism of these algae under more realistic projections for atmospheric pCO<sub>2</sub> and temperature in 2100 (700 ppm, +3°C) have been completed at the Laboratoire d'Océanographie de Villefranche.

### Molluscs

An increasing number of studies are beginning to focus on molluscs that provide key ecological services, by acting as builders of fundamental habitat for other species and basic controllers of the flows of matter and energy. Beyond ecological considerations, there are economic implications, e.g., shellfish farming has increased by nearly 8% per year over the past 30 years, reaching a market of over 9.8 billion dollars in 2004. A recent study has shown that calcification rates of edible mussels (*Mytilus edulis*) and the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) decrease linearly with increasing CO<sub>2</sub> in short-term manipulations (Gazeau *et al.* 2007, (Figure 10; -25% for mussels and -10% for oysters). It is thus urgent to assess the ability of these organisms to adapt to changes in environmental pH and temperature, as well as to assess the impact of these

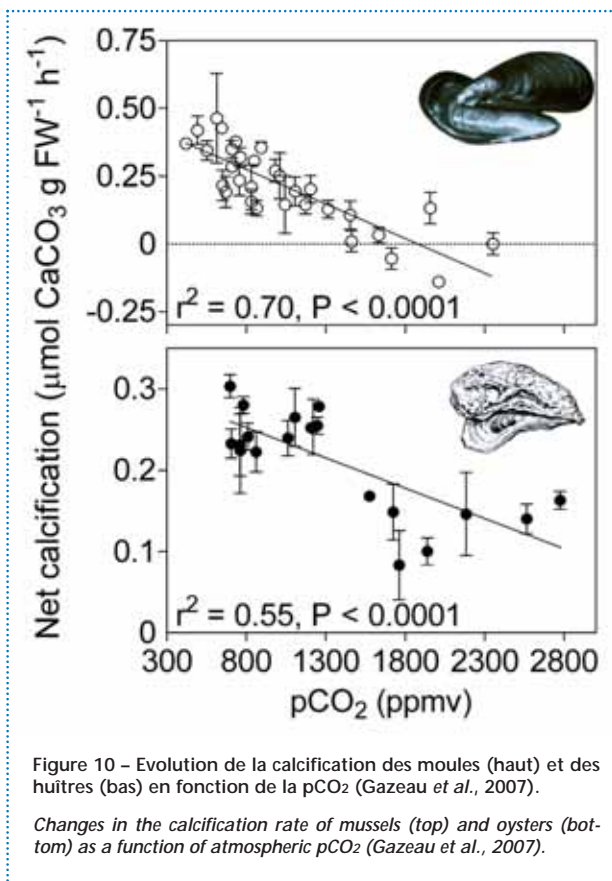


Figure 10 – Evolution de la calcification des moules (haut) et des huîtres (bas) en fonction de la pCO<sub>2</sub> (Gazeau *et al.*, 2007).  
Changes in the calcification rate of mussels (top) and oysters (bottom) as a function of atmospheric pCO<sub>2</sub> (Gazeau *et al.*, 2007).

disruptions on perhaps an even more sensitive period of their life cycle: larval development.

### The impact of ocean acidification on biogeochemical cycles

Air-sea CO<sub>2</sub> exchange plays a key role in the global carbon cycle and thus climate change. Although the ocean currently absorbs about one third of the anthropogenic CO<sub>2</sub> that we emit to the atmosphere, its CO<sub>2</sub> storage capacity is being altered due to the effects of acidification on ocean biogeochemistry. The ocean's natural capacity to store the CO<sub>2</sub> depends in part on the "biological pump", i.e., vertical carbon transport from organic matter being produced near the surface by autotrophic organisms which then falls into deeper layers.

### Consequences of changes in rates of calcification

Calcification also plays a role in the carbon cycle, because when

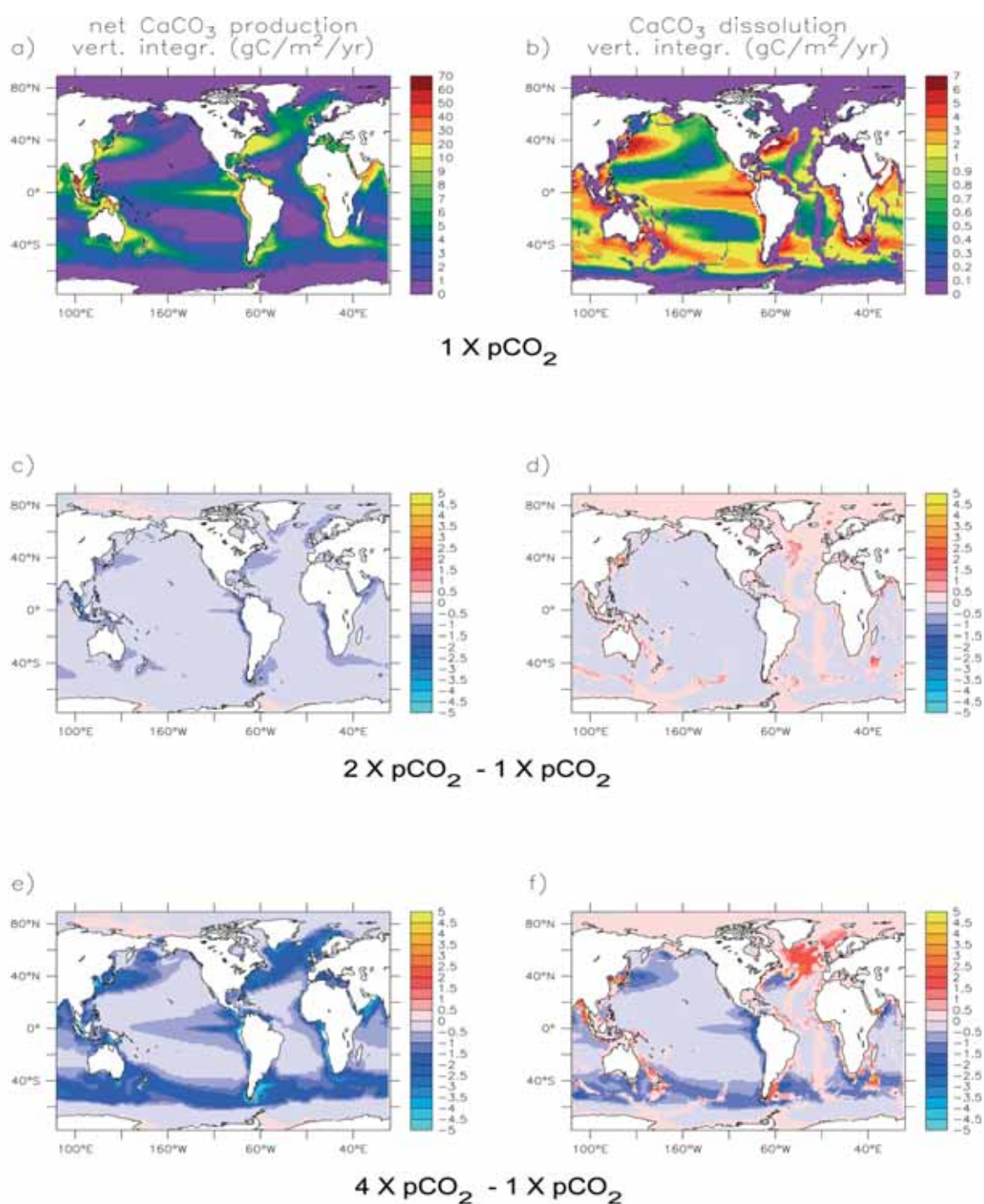


Figure 11 - Modifications de la production et de la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  prévisibles pour des taux de  $\text{CO}_2$  multipliés par 2 et par 4 par rapport aux valeurs préindustrielles (Gehlen *et al.*, 2007). Les figures (a) et (b) présentent la production nette et la dissolution de  $\text{CaCO}_3$  intégrées sur toute la colonne d'eau pour une  $\text{pCO}_2$  de 286 ppm. Les figures (c) et (d) représentent les changements attendus (valeurs actuelles - valeurs prévues) pour une  $\text{pCO}_2$  de 572 ppm et les figures (e) et (f) ceux prévus pour une  $\text{pCO}_2$  de 1144 ppm. Le modèle simule une augmentation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique à un taux de 1 % par an sur une période de 140 ans.

*Model-projected changes in  $\text{CaCO}_3$  production and dissolution at  $2\text{xCO}_2$  and  $4\text{xCO}_2$  atmospheric levels, i.e., relative to the  $1\text{xCO}_2$  preindustrial level (Gehlen *et al.*, 200). Panels show (a) net production and (b) dissolution of  $\text{CaCO}_3$  integrated vertically throughout the water column when atmospheric  $\text{pCO}_2$  is at 286 ppm. Expected changes in those two quantities, relative to the 286-ppm reference, are shown in panels (c) and (d) for atmospheric  $\text{pCO}_2$  at 572 ppm and in panels (e) and (f) for atmospheric  $\text{pCO}_2$  at 1144 ppm. This coupled carbon-climate model simulation was forced with a prescribed 1%-per-year rate of increase in atmospheric  $\text{CO}_2$  during 140 years.*

### Les recherches au plan national

Les agences de financement de la recherche commencent à peine à se préoccuper sérieusement des conséquences de l'élévation de la pCO<sub>2</sub> dans les océans.

- Le programme PROOF avait en son temps financé une petite opération sur la réponse des coccolithophoridés à l'élévation de la pCO<sub>2</sub> (Sciandra *et al.*, 2003).
- Le programme LEFE-CYBER (<http://www.obs-vlfr.fr/proof/vt/infos/appeloffre.htm>) intègre cette composante dans ses appels d'offre récents.
- L'ANR Biodiversité finance le projet BOOM (<http://www.sb-roscoff.fr/BOOM/>) qui comporte un volet sur l'acidification des océans. Malgré ces efforts ponctuels, il n'existe à ce jour en France ni coordination ni stratégie nationale pour l'étude de l'acidification des océans.

### Les recherches au plan européen

Le projet européen EPOCA (European Project on Ocean Acidification; <http://epoca-project.eu/>) a été financé par la commission européenne. Il devrait débuter en juin 2008. L'objectif général de ce projet est d'approfondir nos connaissances sur les implications biologiques, écologiques, biogéochimiques et sociales de l'acidification des océans. Ces efforts de recherche se scindent en quatre thèmes.

- Premièrement, le projet EPOCA s'intéressera aux changements spatio-temporels passés et présents de la chimie des océans et de la biogéographie des espèces marines clés. Les squelettes des foraminifères et des coraux profonds constituent des archives qui aideront à reconstituer la variabilité de la chimie (carbonates, nutriments et métaux traces) océanique dans le passé. Un lien avec les observations chimiques et biologiques actuelles pourra être établi.
- Deuxièmement, le projet EPOCA aidera à quantifier les impacts de l'acidification des océans sur les organismes marins et les écosystèmes. Différentes techniques seront utilisées, depuis les outils moléculaires jusqu'aux approches physiologiques et écologiques, pour étudier les processus biogéochimiques ayant trait au climat qui incluent les processus de calcification, de production primaire et de fixation d'azote. Les expériences de perturbations réalisées en laboratoire ou sur le terrain se focaliseront sur des organismes clés du point de vue de leur importance écologique, biogéochimique ou socioéconomique.
- Troisièmement, le projet EPOCA aura pour objectif d'améliorer les modèles biogéochimiques, sédimentaires et couplés océan-climat pour mieux comprendre l'impact de l'acidification sur la biogéochimie des océans et sur les écosystèmes. Une attention particulière sera accordée aux effets des changements physiologiques sur les cycles du carbone, de l'azote, du fer et du soufre et, en retour, aux effets de ces modifications sur les bouleversements climatiques à venir.
- Enfin, le projet EPOCA visera à évaluer les incertitudes, les risques et les seuils liés à l'acidification des océans aux niveaux moléculaire,

cellulaire et individuel de l'échelle locale à l'échelle globale. Les voies d'émission du CO<sub>2</sub> permettant d'éviter ces seuils seront identifiées et, en cas de dépassement, les conséquences potentielles sur l'environnement marin et le système planétaire seront évaluées.

EPOCA rassemble 27 institutions partenaires et 105 chercheurs permanents. Il se coordonnera avec les principaux programmes nationaux et internationaux. Le projet bénéficie d'une contribution financière de 7 M€ de la part de la commission européenne et d'un complément de 10 M€ issu de fonds extérieurs.

Sigles :

ANR : Agence nationale de la recherche  
BOOM : Biodiversity of open ocean microcalcifiers  
CYBER : Cycles biogéochimiques, environnement et ressources  
EPOCA : European project on ocean acidification  
GIEC : Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat  
IPCC : Intergovernmental panel on climate change  
LEFE : Les enveloppes fluides et l'environnement  
PROOF : Processus biogéochimiques dans l'océan et flux

### *Research at the national level*

French research funding agencies have barely begun to allocate funds for serious study of the consequences of ocean acidification.

- Previously, when the PROOF program was underway, there was a small project to study the response of coccolithophores to increasing pCO<sub>2</sub> (Sciandra et al., 2003).
- Currently, the program LEFE-CYBER (<http://www.obs-vlfr.fr/proof/vt/infos/appelloffre.htm>) integrates ocean acidification in its recent calls.
- Some ANR Biodiversity funds have also been allocated to the BOOM project (<http://www.sb-roscoff.fr/BOOM/>), which focuses in part on ocean acidification. Beyond this modest funding, however, there is at present no French national strategy nor national coordination to address ocean acidification and its consequences.

### *The research at European level*

The European Project on Ocean Acidification (EPOCA, <http://epoca-project.eu/>) is a 4-year study that has been funded by the European Commission and will probably start in June 2008. EPOCA's overall goal is to advance our understanding of the biological, ecological, biogeochemical, and societal consequences of ocean acidification. Its research efforts are divided into four research themes.

- First, EPOCA will focus on past and present spatiotemporal changes in ocean chemistry and biogeography of key marine organisms. Archives of foraminifera and deep-sea corals will help determine past variability in ocean chemistry (carbonate, nutrients, and trace metals). Those will be linked to present-day chemical and biological observations.
- Second, EPOCA will help quantify impacts of ocean acidification on marine organisms and ecosystems. EPOCA will use a range of techniques, from molecular tools to physiological and ecological approaches, to study climate-relevant biogeochemical processes, including calcification, primary production, and nitrogen fixation. Laboratory and field perturbation experiments will focus on key organisms in terms of their ecological, biogeochemical, or socioeconomic importance.
- Third, EPOCA will improve biogeochemical, sediment, and coupled ocean-climate models to better account for how ocean acidification will affect ocean biogeochemistry and ecosystems. Special attention will be paid to feedbacks of physiological changes on the carbon, nitrogen, iron, and sulphur cycles and in turn how these changes will affect and be affected by future climate change.
- Finally, EPOCA will assess uncertainties, risks, and thresholds (tipping points) related to ocean acidification at molecular, cellular, and organismal levels from local to global scales. It will identify the CO<sub>2</sub> emission pathways that are required to avoid these thresholds, and if exceeded, the potential consequences to the marine environment and Earth system.

The EPOCA consortium brings together 28 partner institutes, including 105 principal investigators, and will coordinate with major national and international projects and programs. It will receive 7 M€ of support from the European Commission, which is complemented by 10 M€ from outside funds.

moules et -10 % chez les huîtres). Il devient urgent d'évaluer la capacité de ces organismes à s'adapter aux modifications de leur environnement (pH mais également température) ainsi que d'évaluer les effets de ces perturbations sur une période très sensible de leur cycle vital : le développement larvaire.

### **L'impact de l'acidification des océans sur les cycles biogéochimiques**

Les échanges de CO<sub>2</sub> entre l'océan et l'atmosphère jouent un rôle particulièrement important dans le cycle global du carbone et donc dans les changements climatiques. Actuellement, l'océan absorbe un tiers du CO<sub>2</sub> anthropique mais cette capacité à piéger le CO<sub>2</sub> dépend

CaCO<sub>3</sub> is formed, CO<sub>2</sub> is released. Thus, less marine calcification due to ocean acidification could also mean greater ocean CO<sub>2</sub> uptake, although the resulting change is estimated to result in only a 10-20 ppm change in atmospheric pCO<sub>2</sub> by 2100 (Heinze, 2004). At even higher CO<sub>2</sub>, based only on the response *Emiliania huxleyi*, a model study by Gehlen et al. (2007) projects a 27% decrease in calcification for a 286-to-1144 ppm increase in atmospheric pCO<sub>2</sub> (Figure 11). Yet it remains difficult to estimate future changes in rates of calcification because responses vary between species. But things are more complicated still because CaCO<sub>3</sub> is relatively dense material that acts as ballast, thereby facilitating the fall of organic matter into the deep ocean. Thus, reduced calcification would mean less ballast and thus less vertical carbon transport to the deep ocean, which would act against the

des conséquences de l'acidification sur les processus biogéochimiques. La capacité naturelle des océans à stocker le CO<sub>2</sub> dépend notamment de la « pompe biologique » qui consiste en la sédimentation d'une partie de la matière organique produite en surface par les organismes autotrophes vers les couches profondes de l'océan.

### Influence des changements de taux de calcification

Le processus de calcification joue également un rôle dans le cycle du carbone. La formation du CaCO<sub>3</sub> est, en effet, une source de CO<sub>2</sub>. Par conséquent, la réduction de la calcification chez les organismes marins pourrait favoriser le piégeage du CO<sub>2</sub> par l'océan et ainsi réduire la pCO<sub>2</sub> atmosphérique. Cependant, cette réduction de la pCO<sub>2</sub> atmosphérique resterait relativement faible (10 à 20 ppm d'ici 2100 ; Heinze, 2004). En se basant sur les effets de l'acidification des océans sur la calcification d'*Emiliana huxleyi*, l'étude de modélisation de Gehlen *et al.*, (2007) prévoit une diminution de la production de CaCO<sub>3</sub> de 27 % pour une augmentation de la pCO<sub>2</sub> de 286 à 1144 ppm (Figure 11). Il reste cependant difficile d'estimer les futurs changements des taux de calcification en raison de la forte variabilité des réponses entre les espèces. Les changements des taux de calcification auraient par ailleurs un rôle encore plus complexe puisque le CaCO<sub>3</sub> est relativement dense et qu'il agit comme un ballast permettant un transport plus important de la matière organique vers l'océan profond. Toute réduction de la production de CaCO<sub>3</sub> pourrait ainsi diminuer le flux de carbone organique vers l'océan profond, ce qui pourrait contrer l'effet mentionné précédemment (augmentation du flux de CO<sub>2</sub> de l'atmosphère vers l'océan liée à la baisse de calcification).

### Les incertitudes

Les effets combinés d'une diminution de la calcification sur les flux de CO<sub>2</sub> à l'interface océan-atmosphère restent donc incertains. L'utilisation de modèles pour prévoir les impacts de l'acidification des océans sur les cycles biogéochimiques globaux est rendue difficile en raison de la faible quantité de données disponibles, de la variabilité des réponses biologiques, de la modification potentielle de la composition des espèces dans l'océan et du manque de travaux menés sur les interactions entre la pCO<sub>2</sub> et les autres paramètres susceptibles d'évoluer dans l'avenir tels que la température et la concentration en sels nutritifs.

*previously mentioned effect, increased air-to-sea CO<sub>2</sub> flux due to reduced calcification.*

### Uncertainties

*Thus, the overall effect of decreased calcification on the air-sea CO<sub>2</sub> flux remains uncertain. Other uncertainties also degrade our ability to make reliable model projections concerning the consequences of ocean acidification on global biogeochemical cycles. These uncertainties include the limited data sets available for testing and improving models, the species-dependant responses and their varying potential for change, and the near absence of studies on the effects of simultaneous changes in multiple parameters, including CO<sub>2</sub>, temperature, and nutrients.*

#### Contact : Sophie Martin

International Atomic Energy Agency  
Marine Environment Laboratories, Monaco  
S.Martin@iaea.org

#### Frédéric Gazeau

Centre for Estuarine and Marine Ecology, Netherlands  
Institute of Ecology, Yerseke, Netherlands

#### James Orr

International Atomic Energy Agency  
Marine Environment Laboratories, Monaco

#### Jean-Pierre Gattuso

Laboratoire d'Océanographie de Villefranche,  
CNRS & Université Pierre et Marie Curie, Paris VI,  
Villefranche-sur-Mer, France